

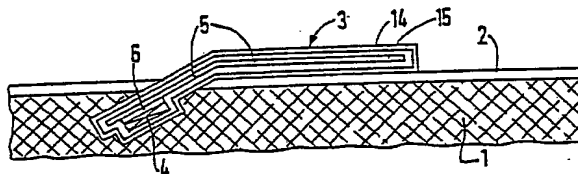


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁴ : G01K 11/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 89/ 04952
		(43) Date de publication internationale: 1er juin 1989 (01.06.89)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR88/00577</p> <p>(22) Date de dépôt international: 24 novembre 1988 (24.11.88)</p> <p>(31) Numéro de la demande prioritaire: 87/16262</p> <p>(32) Date de priorité: 24 novembre 1987 (24.11.87)</p> <p>(33) Pays de priorité: FR</p> <p>(71)(72) Déposant et inventeur: IZOARD, Patrick [FR/FR]; 42, boulevard du Château, F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DEGRET, Jacques; Cabinet Degret, 24, place du Général-Catroux, F-75017 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BB, BE (brevet européen), BG, BJ (brevet OAPI), BR, CF (brevet OAPI), CG (brevet OAPI), CH (brevet européen), CM (brevet OAPI), DE (brevet européen), DK, FI, FR (brevet européen), GA (brevet OAPI), GB (brevet européen), HU, IT (brevet européen), JP, KP, KR, LK, LU (brevet européen), MC, MG, ML (brevet OAPI), MR (brevet OAPI), MW, NL (brevet européen), NO, RO, SD, SE (brevet européen), SN (brevet OAPI), SU, TD (brevet OAPI), TG (brevet OAPI), US.</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifica- tions sont reçues.</i></p>

(54) Title: DEVICE FOR THE CONTROL OF A POSSIBLE WARMING UP OF A PRODUCT AND FOR THE RECORDING BY AN IRREVERSIBLE MARKING OF SUCH A POSSIBILITY

(54) Titre: DISPOSITIF POUR LE CONTROLE D'UN EVENTUEL RECHAUFFEMENT D'UN PRODUIT ET POUR L'ENREGISTREMENT PAR UN MARQUAGE IRREVERSIBLE D'UNE TELLE EVENTUALITE



(57) Abstract

The invention relates to a device for the control of a possible warming of a fresh, deep-frozen or frozen product (1), above a predetermined temperature, and for the recording by an irreversible marking (7), outside said product, of such a possibility, the device comprising: a) an envelope (3) sealingly closed and wherein is contained an active substance (4) having its liquid-solid transition point at said predetermined temperature, said envelope (3) being made of a gas-tight and liquid-tight material and at least in part transparent in an area (14), said substance (4) being contained within said envelope in a solidified form, and b) a support (5) made of an absorbing material susceptible of being impregnated by the substance (4) and allowing the diffusion by capillarity of said substance when the latter is in its liquid form, said support being also enclosed within the envelope (3) so that it is placed in contact with the mass of said solid active substance (4) and is at least in part (15) visible through the transparent area (14) of the envelope. Such device is characterized in that, in its region (15) visible through said transparent zone (14) of the envelope (3), the support (5) comprises at least one inscription (7) having a colour similar to that of the support and in that the active substance (4) contains a material capable of irreversibly modifying the colour of one of the two elements formed by the inscription (7) and by the portion of the support (5) surrounding the inscription and, yet inappropriate to modify the colour of the other of said two elements so that when reaching the predetermined temperature, said active substance passes from its solid status to its liquid status and impregnates then the support (5), thereby definitely marking said support by contrast of colours about the inscription (7). Application particularly to the control of food and pharmaceutical products.

(57) Abrégé L'invention concerne un dispositif pour le contrôle d'un éventuel réchauffement d'un produit (1) frais, ou surgelé ou congelé, au-dessus d'une température prédéterminée, et pour l'enregistrement par un marquage irréversible (7), extérieurement audit produit, d'une telle éventualité, ledit dispositif comprenant: a) une enveloppe (3) hermétiquement close dans laquelle est enfermée une substance active (4) ayant son point de transition liquide-solide à ladite température prédéterminée, ladite enveloppe (3) étant en un matériau étanche aux gaz et aux liquides et au moins pour partie transparent dans une zone (14), et ladite substance (4) étant enfermée dans cette enveloppe sous sa forme solidifiée, et b) un support (5) en un matériau absorbant apte à être imprégné par la substance (4) puis à permettre la diffusion par capillarité de cette substance lorsque celle-ci est sous sa forme liquide, ledit support étant également enfermé dans l'enveloppe (3) de façon telle qu'il soit placé au contact de la masse de ladite substance active solide (4) et qu'il soit au moins pour partie (15) visible au travers de la zone transparente (14) de l'enveloppe. Ce dispositif est caractérisé en ce que, dans sa partie (15) visible au travers de ladite zone transparente (14) de l'enveloppe (3), le support (5) comprend au moins une inscription (7) ayant une couleur identique à celle du support et en ce que la substance active (4) contient une matière apte à modifier irréversiblement la couleur de l'un des deux éléments constitués par l'inscription (7) et par la partie du support (5) entourant cette dernière et en revanche impropre à modifier la couleur de l'autre de ces deux éléments, de sorte que lorsque, atteignant la température prédéterminée, ladite substance active passe de son état solide à son état liquide et imprègne alors le support (5), elle marque définitivement ledit support par contraste de couleurs autour de l'inscription (7). Applicable notamment au contrôle de produits alimentaires et pharmaceutiques.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	ML	Mali
AU	Australie	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BE	Belgique	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	IT	Italie	NO	Norvège
BJ	Bénin	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande				

DISPOSITIF POUR LE CONTROLE D'UN EVENTUEL RECHAUFFEMENT
D'UN PRODUIT ET POUR L'ENREGISTREMENT PAR UN MARQUAGE
IRREVERSIBLE D'UNE TELLE EVENTUALITE

La présente invention a pour objet un dispositif pour le contrôle d'un éventuel réchauffement d'un produit, au-dessus d'une température prédéterminée, et pour l'enregistrement d'une telle éventualité par un marquage irréversible extérieurement audit produit.

Elle s'applique en particulier au contrôle de la température d'un produit alimentaire, ou d'un produit pharmaceutique, ou de tout autre produit qui doit être conservé au froid, et elle est destinée à surveiller et indiquer un éventuel réchauffement de l'un quelconque des produits précités, notamment d'un produit surgelé ou congelé, ou plus simplement d'un produit qui, pour sa bonne conservation, doit être maintenu à une température inférieure à la température ambiante.

Sous l'expression "chaîne du froid", on désigne la succession des étapes parcourues par un produit depuis sa surgélation ou sa congélation, et d'une façon plus générale depuis sa mise en température pour une bonne conservation, jusqu'à sa consommation s'il s'agit d'un produit alimentaire et jusqu'à son utilisation s'il s'agit d'un produit pharmaceutique.

On sait que la garantie de la qualité et de l'hygiène d'un produit surgelé ou congelé, ou plus simplement frais, impose une règle stricte, à savoir que la chaîne du froid ne soit jamais rompue.

On connaît en effet les risques que peut provoquer, notamment pour la santé, la décongélation accidentelle, totale ou partielle, d'un produit alimentaire surgelé ou congelé, entre la fabrication et la consommation du produit en question.

Aussi, à tout instant de l'existence du produit surgelé, entre sa fabrication et sa consommation, il est indispensable d'assurer le maintien dudit produit à très basse température et de ne jamais interrompre la chaîne du froid.

Pour exemples, pendant son stockage après fabrication, le produit est maintenu à -30°C dans un entrepôt frigorifique ; ensuite il est maintenu à -20°C ou -25°C pendant son transport par wagon et/ou camion frigorifiques ; enfin il est maintenu à -18°C sur les présentoirs des lieux de vente, ainsi que dans le congélateur ou le conservateur du consommateur du produit.

D'ailleurs, d'une façon générale, les législations en vigueur dans les pays producteurs de produits congelés ou surgelés fixent impérati-

vement la conservation des produits à -18°C avec une tolérance de $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Au-delà, tout réchauffement du produit, même passager et limité, peut être préjudiciable à la qualité et à l'hygiène dudit produit.

Ainsi, à partir de -7°C , le processus bactériologique commence à se développer et la réaction microbienne qui en résulte est irréversible et se poursuit même si le produit concerné est à nouveau amené à la température d'au moins -18°C . Un produit alimentaire ayant dépassé cette température de -7°C , même pendant un intervalle de temps relativement court, ne doit donc pas être surgelé à nouveau, sous peine de risques graves pour la santé du consommateur.

En première conséquence de cette observation, les parties prenantes lors du dernier Congrès International du Froid ont alors convenu d'admettre qu'un produit ayant été maintenu à une température de 0°C , et ayant donc subi une décongélation, même partielle, est devenu impropre, voire dangereux, à la consommation.

D'ailleurs, certaines législations européennes et nord-américaines ont imposé aux fabricants de produits surgelés de faire figurer sur les emballages la mention suivante : "Afin de conserver toute la qualité de ce produit, ne pas le recongeler une fois qu'il a été décongelé".

La présente invention a donc pour but de proposer un moyen permettant de surveiller et de savoir avec une totale sécurité si le produit est resté exposé à une température égale ou supérieure à une température prédéterminée (par exemple -15°C , ou -7°C , ou 0°C , ou $+4^{\circ}\text{C}$) et en variante permettant de savoir si une telle exposition au-dessus de la température prédéterminée a eu lieu pendant une période de temps suffisante pour rendre le produit définitivement impropre à la consommation.

On connaît déjà certains dispositifs qui permettent de contrôler un éventuel réchauffement d'un produit frais, ou surgelé ou congelé, et d'enregistrer une telle éventualité par un marquage irréversible, extérieurement audit produit.

De tels dispositifs connus ont en commun la particularité de comprendre une enveloppe dans laquelle est enfermée une substance active ayant son point de transition liquide-solide à la température prédéterminée à contrôler, enveloppe qui est associée à un support en un matériau absorbant apte à être marqué par ladite substance active lorsqu'elle est sous sa forme liquide.

Dans certains de ces dispositifs, le support absorbant est placé à l'extérieur de l'enveloppe enfermant la substance active. Pour sa part, l'enveloppe est en un matériau cassable, dégradable ou poreux, et la substance active enfermée dans une telle enveloppe, généralement une matière colorante

capable de colorer le support absorbant, est séquestrée dans ladite enveloppe sous sa forme liquide.

Quelle que soit la caractéristique du matériau constituant l'enveloppe, cassable, dégradable ou poreux, le fonctionnement de tels dispositifs est le suivant.

L'enveloppe enfermant le liquide actif et entourée du support absorbant est associée au produit dont la température froide est à contrôler, avant mise au froid, congélation ou surgélation, dudit produit.

Lors du refroidissement du produit, pour l'amener à sa température idéale de conservation, par une technique lente (congélation) ou par une technique ultra rapide (surgélation), le liquide enfermé dans l'enveloppe se solidifie lorsque la température de la chaîne du froid est atteinte, ladite solidification s'accompagnant d'une augmentation notable du volume de la substance active enfermée.

Dans le cas où l'enveloppe est en un matériau cassable, par exemple du verre, ladite enveloppe se brise en fin de solidification de la substance active, mais cette substance ne s'écoule pas tant que la température ne remonte pas nettement au-dessus de la température prédéterminée qui correspond au point de transition liquide-solide ainsi qu'à la température maximale de la chaîne du froid. A l'inverse, dès que la température précitée est franchie, à la suite d'un réchauffement, même de courte durée, du produit frais à contrôler, la substance active passe alors de l'état solide à l'état liquide, et par suite imprègne le support absorbant, en le colorant de manière irréversible, ce qui permet de déceler visuellement qu'il y a eu rupture de la chaîne du froid.

Le brevet FR-A-2.361.635 décrit un tel dispositif.

Le brevet GB-A-2.051.361, dont le préambule de la description développe largement les dangers consécutifs à la rupture de la chaîne du froid, décrit un dispositif du genre précité, à lecture toutefois plus directe, c'est-à-dire sans support absorbant, la disparition d'un moyen mécanique séparant une solution aqueuse saline d'une poudre d'un agent colorant provoquant le contact de ladite solution et de ladite poudre et par suite la coloration de la solution qu'il est possible de contrôler visuellement depuis l'extérieur du dispositif.

Le brevet CH-A-585.396 décrit une variante du dispositif précité, variante dans laquelle le support absorbant est placé hors de l'enveloppe enfermant la substance active, à l'intérieur d'un compartiment qui, en prolongeant l'enveloppe, forme avec elle une capsule unique. Le principe de fonctionnement de ce dispositif est toutefois équivalent à celui décrit dans le brevet FR-A-2.361.635, à savoir qu'à l'instant de la solidification de la substance active, la paroi de séparation entre l'enveloppe et le compartiment est brisée par suite de

l'augmentation du volume de ladite substance active. Une fenêtre pratiquée dans la capsule en regard du compartiment dans lequel est placé le support absorbant permet d'observer tout réchauffement éventuel du produit, par la coloration du support imprégné par la substance active lorsque, à la rupture de la chaîne du froid, une partie au moins de la substance active est passée de l'état solide à l'état liquide et s'est écoulée depuis l'enveloppe, à l'intérieur du compartiment.

Le brevet FR-A-2.361.635 prévoit une variante du dispositif précité, variante dont toutefois le principe de fonctionnement demeure.

Selon cette variante, le matériau constituant l'enveloppe est dégradable à une température égale ou inférieure à la température qui est à contrôler, soit parce qu'il se craquelle spontanément, soit parce qu'il devient poreux. Autrement dit, en même temps que la substance active passe de l'état liquide à l'état solide, son enveloppe perd son étanchéité, à la suite de l'apparition spontanée de fentes ou de trous. Par suite, en cas de réchauffement du produit au-dessus de la température à contrôler, une partie au moins de la substance active redevenue liquide colore le support absorbant, indiquant ainsi que la chaîne du froid a été interrompue.

Tous les dispositifs ainsi connus ont toutefois certains inconvénients.

Ceux qui prévoient une enveloppe en un matériau cassable sont rarement compatibles avec le contrôle de produits alimentaires. En outre, l'enveloppe peut accidentellement se briser avant solidification de la substance active, provoquant ainsi le marquage du produit à contrôler alors que ce dernier n'a pas encore été refroidi à sa température de conservation idéale. Un produit ainsi marqué sera donc jeté sans qu'il soit absolument établi qu'il a subi le moindre réchauffement.

Quant au dispositif qui prévoit une enveloppe en un matériau dégradable, il faut être certain que le produit auquel a été associé ledit dispositif a été refroidi à une température suffisamment basse pour provoquer ladite dégradation. Si la température de refroidissement du produit est suffisante pour le congeler mais insuffisante pour dégrader l'enveloppe, l'imprégnation du support absorbant par la substance active sera impossible, quand bien même la chaîne du froid serait interrompue et la substance active redevenue liquide à l'intérieur de l'enveloppe.

Parallèlement, il a donc été proposé d'autres dispositifs permettant de contrôler un éventuel réchauffement d'un produit et d'enregistrer par un marquage irréversible une telle éventualité, ces dispositifs étant remarquables par les particularités suivantes :

- l'enveloppe est cette fois en un matériau non dégrada-

ble et non cassable,

- la substance active est enfermée sous sa forme solide dans l'enveloppe alors que, selon les techniques précitées, elle y est enfermée sous sa forme liquide,

- le support absorbant est également enfermé dans l'enveloppe et placé au contact de la masse de la substance active solide au lieu, comme le préconisent les techniques précitées, d'entourer ladite enveloppe.

Le brevet US-A-4.148.272 décrit un dispositif de cet autre type. Ce dispositif comprend : a) une enveloppe hermétiquement close dans laquelle est enfermée une substance active ayant son point de transition liquide-solide à ladite température prédéterminée, ladite enveloppe étant en un matériau étanche aux gaz et aux liquides et au moins pour partie transparent dans une zone, et ladite substance étant enfermée dans cette enveloppe sous sa forme solidifiée, et b) un support en un matériau absorbant apte à être imprégné par la substance puis à permettre la diffusion par capillarité de cette substance lorsque celle-ci est sous sa forme liquide, ledit support étant également enfermé dans l'enveloppe de façon telle qu'il soit placé au contact de la masse de ladite substance active solide et qu'il soit au moins pour partie visible au travers de la zone transparente de l'enveloppe.

Dans ce dispositif, l'enveloppe est réalisée à partir de deux feuilles d'un film de polyéthylène, de polystyrène ou de chlorure de polyvinyle, donc effectivement incassable et non dégradable, associées l'une à l'autre par scellage à chaud. Avant fermeture de l'enveloppe, une solution d'eau additionnée d'acide phosphorique est introduite dans le fond de ladite enveloppe, puis l'ensemble enveloppe-solution est soumis à un refroidissement brutal, par exemple en étant plongé dans un bain d'azote liquide, de sorte que ladite solution se solidifie. Ensuite, on place une extrémité d'une bande allongée, de quelques millimètres de large, au contact du bloc de la solution gelée et on associe l'autre extrémité de cette bande à un support imprégné d'un indicateur coloré traditionnel, par exemple de couleur jaune à l'état pur et virant au rouge en milieu acide ; dans ce dispositif, la bande est choisie en un matériau absorbant et le support terminal est placé sous une zone transparente de l'enveloppe pour permettre le contrôle visuel de couleur extérieurement à l'enveloppe.

L'enveloppe contenant la solution gelée, ladite bande et le support imprégné de l'indicateur coloré est alors scellée, et conservée au froid, prête à être associée à tout produit dont le maintien correct au froid doit être contrôlé.

En soi, ledit contrôle est simple. Si le produit associé à une telle enveloppe subit un réchauffement trop prolongé, la solution eau-acide

passse de son état solide à son état liquide et commence à imprégner la bande absorbante.

Le liquide diffuse ensuite progressivement par capillarité le long de ladite bande et au bout de quelques minutes, fonction de la largeur, de la longueur, de l'épaisseur et de la qualité d'absorption de la bande, le liquide atteint le support coloré, sauf si dans l'intervalle l'ensemble produit-enveloppe a été replacé à la température froide convenable, auquel cas le liquide s'est à nouveau solidifié et a ainsi cessé sa migration. En atteignant le support coloré, le liquide provoque un changement de couleur -l'indicateur virant du jaune au rouge- qui constitue l'information selon laquelle le produit associé n'est plus consommable. En effet, la couleur rouge ainsi donnée au support terminal est marquée de façon irréversible et elle constitue le témoin définitif de la décongélation intervenue, preuve que la chaîne du froid a été rompue.

Si le dispositif de contrôle objet du brevet US-A-4.148.272 a l'avantage d'être fiable, irréversible, indépendant du milieu extérieur et a priori facilement visible et contrôlable, il présente malgré tout certains inconvénients inhérents à sa constitution et à son mode opératoire.

En premier lieu, pour provoquer un changement de couleur de l'indicateur coloré suffisamment net pour être significatif et interprété en tant que preuve de la rupture de la chaîne du froid, il faut que l'acide dilué dans l'eau soit un acide fort tel l'acide phosphorique. Dès lors, il existe un danger évident en cas de destruction accidentelle de l'enveloppe, à savoir que l'acide peut venir au contact du produit à contrôler, et l'imprégner, et qu'il peut aussi venir au contact de n'importe lequel des autres produits placé à côté ou en-dessous dudit produit à contrôler. Si ces autres produits ne sont pas protégés, et si la destruction accidentelle de l'enveloppe n'a pas été constatée avant qu'ils soient extraits du compartiment froid dans lequel ils sont stockés avec le produit à contrôler, il y a alors un risque qu'ils soient consommés avec l'acide fort qui les imprègne, et par suite la santé du consommateur peut en souffrir gravement.

En deuxième lieu, il a été constaté que l'information donnée par un simple changement de couleur est en réalité difficilement intelligible pour le consommateur d'attention moyenne.

D'abord, pour que le consommateur puisse interpréter ledit changement de couleur, il faut que le dispositif décrit ci-dessus soit accompagné d'une notice d'information qui contient au moins quelques explications concernant les différentes couleurs possibles que le consommateur pourra observer et quelques avertissements sur les dangers qu'il y aurait à consommer le produit pour le cas où serait observée une couleur particulière. Le fait d'associer le dispositif décrit ci-dessus à une notice d'information constitue une opération

manuelle supplémentaire, et par suite un coût supplémentaire. Ensuite, cette association est commercialement peu fiable : les produits surgelés ou congelés sont en général conservés en vrac dans les magasins de vente au détail et ils sont manipulés sans soin particulier par la clientèle ; ainsi, il y a un risque important que la notice d'information soit arrachée et, dès cet instant, le produit qui était associé à la notice égarée n'est plus susceptible d'être vendu car ni le vendeur, ni l'acheteur n'est en possession intellectuelle des éléments lui permettant d'associer avec certitude une des autres notices d'explication réservée à un quelconque autre produit au produit concerné par la perte de la notice. Il est à craindre en effet qu'il n'y ait pas uniformité dans l'emploi des couleurs d'un fabricant de produits surgelés à l'autre, ni même qu'il y ait uniformité des couleurs dans les gammes de produits proposées par un même fabricant. Au surplus, il a été constaté que, quand bien même le produit acheté par un consommateur potentiel comprendrait le dispositif décrit ci-dessus et la notice d'explication appropriée, l'information du consommateur sera incertaine car difficile à mettre en place ; on sait qu'il est difficile de demander à un consommateur d'attention moyenne d'avoir à interpréter correctement un signal d'alarme donné par une simple couleur ; en outre, on sait que tout effort d'interprétation peut se traduire par des erreurs.

La présente invention a pour but de fournir un dispositif pour le contrôle d'un éventuel réchauffement d'un produit ou pour l'enregistrement d'une telle éventualité, par un marquage irréversible, qui élimine les inconvénients précités, et notamment qui évite l'emploi de tout produit -tel un acide- qui ne soit pas "agréé alimentaire" et qui évite que le consommateur ait à se livrer à une quelconque interprétation.

Ladite invention a donc pour objet un dispositif comprenant, de façon connue : a) une enveloppe hermétiquement close dans laquelle est enfermée une substance active ayant son point de transition liquide-solide à ladite température prédéterminée, ladite enveloppe étant en un matériau étanche aux gaz et aux liquides et au moins pour partie transparent dans une zone, et ladite substance étant enfermée dans cette enveloppe sous sa forme solidifiée, et b) un support en un matériau absorbant apte à être imprégné par la substance puis à permettre la diffusion par capillarité de cette substance lorsque celle-ci est sous sa forme liquide, ledit support étant également enfermé dans l'enveloppe de façon telle qu'il soit placé au contact de la masse de ladite substance active solide et qu'il soit au moins pour partie visible au travers de la zone transparente de l'enveloppe, caractérisé en ce que, dans sa partie visible au travers de ladite zone transparente de l'enveloppe, le support comprend au moins une inscription ayant une couleur identique à celle du support et en ce que la substance active contient une matière apte à modifier irréversiblement la couleur de l'un des deux éléments

constitués par l'inscription et par la partie du support entourant cette dernière et en revanche impropre à modifier la couleur de l'autre de ces deux éléments, de sorte que lorsque, atteignant la température prédéterminée, ladite substance active passe de son état solide à son état liquide et imprègne alors le support, elle marque définitivement ledit support par contraste de couleurs autour de l'inscription.

Ainsi, il est certain qu'à toute rupture de la chaîne du froid, atteinte à une température où la substance active passe de l'état solide à l'état liquide, le matériau absorbant en contact avec ladite substance est nécessairement imprégné et que, pour autant que le temps pendant lequel le produit à contrôler a été laissé à une température supérieure à celle à contrôler a été suffisant pour que la substance active diffuse par capillarité jusqu'à la partie du support qui comprend l'inscription, ladite substance active provoque par un contraste de couleurs autour de l'inscription une mise en exergue de ladite inscription qui devient alors claire et intelligible pour le consommateur et qui témoigne de la décongélation intervenue.

Dans une première variante de réalisation du dispositif selon l'invention, la substance active contient une matière apte à modifier irréversiblement la couleur du support, au moins dans sa partie qui entoure l'inscription, et en revanche impropre à modifier la couleur de l'inscription. Avantageusement, la substance active peut être une solution aqueuse et l'inscription est alors imprimée avec de l'encre hydrophobe dont la couleur est identique à celle du support. L'inscription peut aussi être recouverte d'un vernis incolore impropre à être imprégné par la substance active à l'état liquide.

Dans une deuxième variante de réalisation du dispositif selon l'invention, la substance active contient une matière apte à modifier irréversiblement la couleur de l'inscription et en revanche impropre à modifier la couleur de la partie du support qui entoure ladite inscription. L'inscription peut alors être imprimée avec une encre neutre à l'état sec, et qui se colore lorsqu'elle est imprégnée par la substance active à l'état liquide.

Dans une troisième variante de réalisation du dispositif selon l'invention, le support absorbant contient, au moins dans sa partie qui entoure l'inscription, un composant susceptible de prendre irréversiblement une nouvelle couleur, différente de celle de ladite inscription, lorsqu'il est mouillé par la substance active à l'état liquide.

Suivant une caractéristique avantageuse de l'invention, la substance active est enfermée dans l'enveloppe, sous sa forme solide, à l'intérieur d'un puits formé dans ladite enveloppe par thermoformage ou par un procédé similaire. La substance active peut être de l'eau additionnée d'une

substance colorante et/ou d'acide acétique et/ou additionnée de chlorure de sodium. Un alcool, tel l'alcool éthylique, peut remplacer l'eau en totalité ou en partie.

Pour mieux faire comprendre l'objet de la présente invention, on va décrire ci-après, à titre d'exemples purement illustratifs mais non limitatifs, diverses variantes du dispositif en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en perspective d'une première variante du dispositif selon l'invention, à partir d'une coupe transversale,
- la figure 2 est une vue de côté d'une deuxième variante du dispositif selon l'invention,
- la figure 3 est une vue de dessus du dispositif de la figure 2, et

- la figure 4 est une vue de côté du dispositif des figures 2 et 3, dans son mode d'exploitation prévoyant un pliage transversal de la languette de telle manière que le puits dans lequel est placée la substance active solide pénètre en profondeur le produit dont la température est à contrôler.

En se référant aux dessins, on voit que l'on a désigné par (1) le produit frais, ou congelé, ou surgelé, dont la température doit être contrôlée à tout instant, entre la production et la commercialisation dudit produit, de manière qu'une rupture de la chaîne du froid, dans l'hypothèse où elle se produirait, soit inmanquablement détectée et reportée de manière irréversible par un marquage extérieur audit produit.

Le produit (1) est éventuellement conditionné et présenté alors sous un emballage (2), par exemple un film de matière plastique tel du polyéthylène, du polypropylène ou du chlorure de polyvinyle, d'une qualité dite "alimentaire".

Le dispositif pour le contrôle d'un éventuel réchauffement du produit (1), au-dessus d'une température prédéterminée, et pour l'enregistrement d'une telle éventualité par un marquage irréversible, extérieurement audit produit, comprend une enveloppe (3) en un matériau thermoplastique étanche aux gaz et aux liquides, et au moins pour partie transparent, par exemple au travers d'une fenêtre (14). Toutefois, et de préférence, l'enveloppe (3) est en totalité transparente. Elle est réalisée en une matière plastique de qualité alimentaire, telle que par exemple du polyéthylène, du polypropylène, du polystyrène ou du chlorure de polyvinyle, et formée à partir d'un film fermé sur lui-même et collé ou soudé (figure 1), ou formée à partir de deux films collés ou soudés le long de leurs bords (figures 2 et 3).

Toutefois, avant d'être fermée, l'enveloppe (3) reçoit :

- une substance active (4) ayant son point de transition liquide-solide à la température prédéterminée à contrôler, ladite substance active étant dépourvue d'un quelconque produit incompatible avec l'alimentation, et étant enfermée dans l'enveloppe sous sa forme solidifiée. Elle a donc été au préalable refroidie à une température nettement inférieure à la température à contrôler, en sorte qu'elle forme un bloc de cristaux qui, avantageusement, peut être déposé et fixé sur un tampon (6) en une matière absorbante, tels du papier buvard, du papier de laboratoire ou un matelas de fibres de verre.

- un support unique (5) en un matériau absorbant apte à être imprégné par la substance active (4) puis à permettre la diffusion par capillarité de cette substance lorsque celle-ci est sous sa forme liquide. Ce support absorbant (5) est donc avantageusement en un matériau poreux, tel que par exemple du papier buvard, du papier de laboratoire ou un matelas de fibres de verre.

Lorsqu'ils sont introduits dans l'enveloppe (3), le support absorbant (5) et le bloc solide de substance active (4) sont placés en contact, soit directement (figure 1), soit par l'intermédiaire du tampon (6) lui-même absorbant (figures 2 à 4). En outre, le support (5) est disposé relativement à l'enveloppe (3) de façon telle qu'il soit au moins pour partie (15) visible au travers de la zone transparente (14) de l'enveloppe. De fabrication, et conformément à l'invention, le support comprend dans cette partie visible (15) au moins une inscription (7) ayant une couleur identique à celle dudit support.

Sous la désignation de "substance active", on définit pour toute la description qui va suivre une substance qui contient une matière apte à modifier irréversiblement la couleur de l'un des deux éléments constitués par l'inscription (7) et par la partie du support (5) entourant cette dernière et en revanche impropre à modifier la couleur de l'autre de ces deux éléments. Ainsi, lorsqu'elle atteint la température prédéterminée, ladite substance active passe de son état solide à son état liquide et elle imprègne alors le support (5), puis, à partir d'un temps prédéterminé, fonction exclusive des propriétés mouillantes de la substance et des caractéristiques (longueur, largeur, épaisseur et qualité) du support absorbant (5), ladite substance marque définitivement ledit support par contraste de couleurs autour de l'inscription (7). En conséquence, selon la variante décrite, la substance active (4) pourra contenir soit une matière apte à modifier irréversiblement la couleur du support (5), au moins dans sa partie qui entoure l'inscription (7), et en revanche impropre à modifier la couleur de l'inscription, soit une matière apte à modifier irréversiblement la couleur de l'inscription (7) et en revanche impropre à modifier la couleur de la partie du support (5) qui entoure ladite inscription. Comme autre variante, le support absorbant (5) pourra contenir,

au moins dans sa partie qui entoure l'inscription (7), un composant susceptible de prendre irréversiblement une nouvelle couleur, différente de celle de ladite inscription, lorsqu'il est mouillé par la substance active (4) à l'état liquide.

Lorsque le bloc (4) de substance active solide et le support absorbant (5) ont été introduits dans l'enveloppe (3), la partie (15) du support qui comprend l'inscription (7) alors invisible étant correctement disposée sous une zone de l'enveloppe visible depuis l'extérieur, ladite enveloppe est alors hermétiquement fermée, soit par collage, soit par soudage, et de préférence par soudage à froid, par exemple par ultrasons, de sorte qu'il n'y ait aucun risque d'échauffement du bloc (4).

L'ensemble enveloppe (3)-bloc (4)- support (5) ainsi formé est soit conservé à une température nettement inférieure à la température prédéterminée à contrôler, en sorte que la substance active ne puisse passer de son état solide à son état liquide, soit immédiatement associé au produit (1) en cours ou en fin de production de celui-ci. Au choix du producteur et/ou du consommateur et/ou du législateur, l'ensemble précité sera associé au produit (1) en étant soit plaqué directement contre la surface dudit produit, et par exemple coincé entre cette surface et l'emballage (2) (figure 1), soit totalement extérieur au produit (1) et par suite collé sur la face externe de l'emballage (2), soit encore extérieur pour partie au produit et à l'emballage et enfoncé pour son autre partie dans ledit produit de manière à contrôler la température à l'intérieur du produit et non plus en surface (figure 4).

Dans tous les cas, l'ensemble enveloppe (3)-bloc (4)-support (5) est associé au produit et/ou à l'emballage (2) en sorte que la fenêtre (14) soit visible extérieurement et que la partie (15) du support absorbant (5) disposée sous cette fenêtre soit également visible extérieurement, en vue de son contrôle par le producteur, le transporteur, le distributeur et le consommateur. Si, comme il est le plus fréquent, l'emballage (2) et l'enveloppe (3) sont en un matériau transparent, le support absorbant (5) est visible en totalité depuis l'extérieur.

Dans la troisième variante selon laquelle le dispositif pénètre pour partie le produit (1) (figure 4), il est bien clair que la partie de l'enveloppe noyée dans le produit est celle qui contient la substance active (4), et que l'autre extrémité de l'enveloppe qui reste visible sous ou par-dessus l'emballage (2) est celle qui présente la fenêtre (14) sous laquelle apparaît la partie (15) du support absorbant qui comprend l'inscription (7), alors invisible.

Dans la variante représentée à la figure 1, le bloc de substance active (4) est enveloppé dans le support absorbant (5), qui lui-même est enfermé dans l'enveloppe (3) en forme de manchon.

La substance active (4) peut avantageusement être obtenue par mélange d'un liquide alimentaire tel que l'eau et/ou un alcool, miscible à un colorant ou une substance colorante tels que le bleu de bromothymol, le rouge de crésol, le rouge de phénol, l'indigotine ou l'érythrosine.

Le liquide et le colorant seront choisis et mélangés dans des proportions relatives telles que le point de transition liquide-solide du mélange soit égal à la température prédéterminée à contrôler.

En prenant pour exemple un mélange d'eau et d'indigotine à 1 %, le point de transition d'une telle solution est de 0°C.

Tant que le produit associé au dispositif de la figure 1 est maintenu à une température inférieure au point de fusion de la solution colorante (4), ladite solution reste solide et elle n'imprègne donc pas le support absorbant (5) puisque, du fait de la totale étanchéité de l'enveloppe (3), les éléments extérieurs à l'enveloppe, telles la lumière, la ventilation, la condensation, l'humidité du milieu extérieur, sont sans influence sur la substance colorée. Le dispositif de la figure 1 est donc stable tant que la température du produit (1) n'atteint pas 0°C.

En revanche, dès que le produit est soumis à un léger réchauffement et atteint une température supérieure à 0°C, la solution colorante (4) redevient liquide et mouille le support absorbant (5).

L'inscription (7) ayant été imprimée avec de l'encre hydrophobe dont la couleur est identique à celle du support ou recouverte d'un vernis incolore impropre à être imprégné par la substance active (4) à l'état liquide, elle repousse le liquide. Par suite, ladite inscription apparaît donc extérieurement, ainsi qu'il est illustré par le texte (7) visible au travers de la fenêtre (14). Ce texte qui caractérise un réchauffement du produit (1) tel que sa température, même pendant un court instant, a dépassé 0°C met simultanément en garde le consommateur. Il peut par exemple correspondre à l'intitulé suivant "ce produit a été décongelé - risque d'intoxication alimentaire" ou "warning : do not eat this product on pain of serious risks for your health". Il peut aussi plus simplement s'agir de la représentation d'une tête de mort.

Si la température à contrôler est différente de 0°C, on comprend qu'il suffit de préparer d'autres mélanges colorants dont le point de transition liquide-solide est soit négatif, pour le contrôle de produits surgelés ou congelés, soit positif, pour le contrôle de produits frais tels les yaourts, les fromages, les beurres et autres produits laitiers, et les produits de charcuterie.

En matière de produits laitiers, la température à contrôler est de + 4°C. Cette température correspond au point de transition d'un mélange de 91,5 % d'acide acétique pur, de 8 % d'eau et de 0,5 % d'indigotine. Un tel

mélange sera donc constitutif de la substance active (4) pour le contrôle de la conservation à basse température des produits laitiers, sachant que si ceux-ci sont soumis à un réchauffement passager provoquant leur élévation de température au-dessus de + 4°C, le support absorbant (5) laissera alors apparaître l'inscription (7).

A l'inverse, pour le contrôle de températures négatives, on ajoutera à l'eau colorée par 1 % d'indigotine du chlorure de sodium pour le contrôle des faibles températures négatives et de l'alcool éthylique pour le contrôle des fortes températures négatives. On sait par exemple que l'addition de 5 % de chlorure de sodium diminue le point de fusion de la solution eau-indigotine à - 2,7°C et que l'addition de 10 % de chlorure de sodium diminue ce point de fusion à - 5,8°C. Il est donc possible de contrôler et de choisir des points de fusion différents au moyen de mélanges eutectiques d'eau et de chlorure de sodium. Les mélanges précités trouveront une première application pour le contrôle d'un éventuel réchauffement des produits pharmaceutiques.

Pour les contrôles de températures négatives plus basses, par exemple comprises entre - 5°C et - 20°C, on ajoute à la solution d'eau colorée par 1 % d'indigotine de l'alcool éthylique dont la quantité en poids, par rapport à l'eau, est comprise entre 14 % et 36 %. De tels mélanges conviendront pour le contrôle du maintien en congélation des produits alimentaires. Si la température à contrôler est estimée suffisante à - 14°C, voire - 7°C, on réalise les mélanges eutectiques d'eau et d'alcool éthylique appropriés, avec en conséquence une quantité d'alcool comprise entre 14 et 36 % du poids d'eau.

On sait aussi que certains produits ne perdent pas leur qualité et ne sont pas dangereux à la consommation si le temps pendant lequel leur température dépasse la température prédéterminée à contrôler est bref. Ce temps est en général de quelques minutes et peut atteindre jusqu'à 30 mn.

Pour ces produits, il est donc intéressant de contrôler leur éventuel réchauffement au-dessus de la température prédéterminée, ainsi que le temps de cet éventuel réchauffement, afin de déterminer s'ils demeurent consommables.

Le dispositif représenté aux figures 2 à 4 répond à cet objectif. L'enveloppe (3) d'un tel dispositif est formée de deux films (8) et (9) de matière plastique, qui sont soudés ou collés par leurs bords (10), le film (8) étant plat et le film (9) présentant une cuvette centrale (11), pour la réception du support absorbant (5) en forme de languette, et un puits latéral (12) pour la réception du bloc de substance active (4). Dans cette variante, le bloc (4) est avantageusement collé à la languette (5) par l'intermédiaire du tampon (6).

La substance active est dans un premier exemple l'un

des mélanges colorés précités, choisi en fonction de l'application considérée.

Dans la description qui va suivre, le mélange choisi est de l'eau colorée à 1 % d'indigotine ou 1 % d'érythrosine, et a donc son point de transition liquide-solide à 0°C.

Plusieurs essais ont été réalisés en utilisant 0,3 cm³ de substance colorante placée dans un puits de 10 mm de long, 8 mm de large et 4 mm de profondeur. On a fait varier la nature du support absorbant (5), tout en conservant constantes ses dimensions : 100 mm de longueur, 10 mm de largeur et 0,18 mm d'épaisseur.

Pour un premier échantillon, on a utilisé pour support absorbant du papier en cellulose pure (Whatman 1CHR) et pour second support absorbant on a utilisé du papier filtre en microfibres de verre (Whatman GF/A).

Les essais ont permis de montrer que, tant que les dispositifs précités étaient maintenus à une température inférieure à 0°C, point de fusion de la solution colorante, cette dernière demeure solide et ne colore aucun des deux papiers absorbants.

Les deux dispositifs ont ensuite été placés à une même température supérieure à 0°C, et il a été constaté que les papiers commençaient à se colorer en même temps au niveau de leur base (13).

Les deux supports précités permettent la diffusion par capillarité de la substance colorante, cette diffusion se faisant progressivement et régulièrement le long de la languette (5) tant que les dispositifs sont à une température supérieure à 0°C.

Le support Whatman 1CHR a été coloré en totalité au bout de 14 minutes tandis que le support Whatman GF/A n'a été coloré en totalité qu'au bout de 30 minutes. On observe donc que, selon la nature du support absorbant employé, selon la texture de son papier, la diffusion par capillarité de la substance colorante depuis la base (13) jusqu'à l'inscription (7) portée par la seconde extrémité (15) de la languette placée sous la fenêtre (14) varie notablement.

On peut ainsi contrôler, par exemple au moyen de repères (16) portés le long des bords de la languette (5), le temps pendant lequel le produit (1) associé au dispositif représenté sur les figures 2 à 4, a été porté à une température supérieure à 0°C. Ce contrôle est facilité si les films (8) et (9) constituant l'enveloppe (3) sont totalement transparents.

En tout état de cause, on peut aussi contrôler un éventuel réchauffement d'un produit dans lequel l'extrémité de l'enveloppe supportant la substance active (4) a été noyée, puisqu'il suffit que la seconde extrémité libre de ladite enveloppe, munie au moins d'une fenêtre transparente (14), soit

extérieure au moins au produit (1), et de préférence également à l'emballage (2) (figure 4). Si une inscription (7) apparaît en bout (15) du support absorbant (5), sous la fenêtre (14), cette inscription indiquera que le produit (1) a été placé à une température supérieure à 0°C, pendant une durée au moins égale à 14 minutes, ou au moins égale à 30 minutes selon la nature du support (5) utilisé, et n'est donc plus consommable si la durée en question est connue comme étant celle à partir de laquelle le produit (1) perd sa qualité ou devient dangereux pour la santé du consommateur.

Autrement dit, grâce à un mélange coloré approprié, on peut déjà contrôler un éventuel réchauffement du produit frais à surveiller, par un marquage coloré à la base (13) du support absorbant (5), et en outre par le choix de la nature du support absorbant et de la longueur de ce support absorbant, on peut contrôler, par la diffusion par capillarité de la substance colorante sur le support poreux (5), le temps pendant lequel ce réchauffement a eu lieu, que ce soit d'ailleurs en une ou plusieurs périodes de réchauffement.

Il est clair que la possibilité de retarder ou d'accélérer la diffusion de la substance colorante, donc la réponse du dispositif, est également rendue possible en changeant non seulement la nature et/ou la longueur du support absorbant (5), mais aussi son épaisseur, sa largeur ou sa forme.

Il vient d'être décrit la première variante de réalisation du dispositif selon l'invention, dans laquelle la substance active (4) est une solution aqueuse colorée apte à modifier irréversiblement la couleur du support (5), au moins dans sa partie qui entoure l'inscription (7), et en revanche impropre à modifier la couleur de ladite inscription, celle-ci étant imprimée avec de l'encre hydrophobe ou recouverte d'un vernis incolore impropre à être imprégné par l'eau.

Le plus généralement, l'inscription sera en lettres blanches sur un support absorbant blanc d'origine, donc invisibles en temps normal. En revanche, après réchauffement, lorsque la substance colorante, par exemple rouge, atteindra et imprègnera toute la zone du support placée autour de ladite inscription, elle révélera l'inscription en faisant ressortir le texte de ces lettres blanches sur un fond rouge.

En autre variante, utilisable avec l'un quelconque des dispositifs des figures 1 et 2, on peut utiliser une inscription (7), imprimée avec une encre neutre à l'état sec, par exemple blanche, apposée sur un support absorbant également blanc d'origine, qui se colorera lorsqu'elle sera imprégnée par la substance active, de l'eau éventuellement additionnée d'alcool, qui aura diffusé après décongélation. Dans ce cas, l'eau pure ou l'eau alcoolisée ne modifiera pas la couleur de la partie du support qui entoure l'inscription (7) et en revanche, après dilution de la couche protectrice des lettres de l'inscription par le liquide, la

couleur fondamentale de l'encre sera révélée et le texte correspondant apparaîtra de façon irréversible.

En autre variante, on peut aussi utiliser une inscription (7) apposée dans une zone du support absorbant imprégnée d'origine d'une solution neutre d'une matière colorante, par exemple de la phénolphtaléine. L'inscription est en lettres blanches imprimées sur un support blanc d'origine, et la substance active alors utilisée est de l'eau additionnée de chlorure de sodium. Dès que le produit à contrôler subit une élévation de température, et dépasse la température prédéterminée, ladite substance active devient liquide et se propage le long du support, jusqu'à mouiller la zone de l'inscription, faisant alors ressortir cette dernière en lettres blanches sur un fond désormais et irréversiblement coloré en rouge.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif pour le contrôle d'un éventuel réchauffement d'un produit (1) frais, ou surgelé ou congelé, au-dessus d'une température prédéterminée, et pour l'enregistrement par un marquage irréversible (7), extérieurement audit produit, d'une telle éventualité, ledit dispositif comprenant: a) une enveloppe (3) hermétiquement close dans laquelle est enfermée une substance active (4) ayant son point de transition liquide-solide à ladite température prédéterminée, ladite enveloppe (3) étant en un matériau étanche aux gaz et aux liquides et au moins pour partie transparent dans une zone (14), et ladite substance (4) étant enfermée dans cette enveloppe sous sa forme solidifiée, et b) un support (5) en un matériau absorbant apte à être imprégné par la substance (4) puis à permettre la diffusion par capillarité de cette substance lorsque celle-ci est sous sa forme liquide, ledit support étant également enfermé dans l'enveloppe (3) de façon telle qu'il soit placé au contact de la masse de ladite substance active solide (4) et qu'il soit au moins pour partie (15) visible au travers de la zone transparente (14) de l'enveloppe, caractérisé en ce que, dans sa partie (15) visible au travers de ladite zone transparente (14) de l'enveloppe (3), le support (5) comprend au moins une inscription (7) ayant une couleur identique à celle du support et en ce que la substance active (4) contient une matière apte à modifier irréversiblement la couleur de l'un des deux éléments constitués par l'inscription (7) et par la partie du support (5) entourant cette dernière et en revanche impropre à modifier la couleur de l'autre de ces deux éléments, de sorte que lorsque, atteignant la température prédéterminée, ladite substance active passe de son état solide à son état liquide et imprègne alors le support (5), elle marque définitivement ledit support par contraste de couleurs autour de l'inscription (7).

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la substance active (4) contient une matière apte à modifier irréversiblement la couleur du support (5), au moins dans sa partie qui entoure l'inscription (7), et en revanche impropre à modifier la couleur de l'inscription.

3. Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la substance active (4) est une solution aqueuse et en ce que l'inscription (7) est imprimée avec de l'encre hydrophobe dont la couleur est identique à celle du support.

4. Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'inscription (7) est recouverte d'un vernis incolore impropre à être imprégné par la substance active (4) à l'état liquide.

5. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce

que la substance active (4) contient une matière apte à modifier irréversiblement la couleur de l'inscription (7) et en revanche impropre à modifier la couleur de la partie du support (5) qui entoure ladite inscription.

6. Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'inscription (7) est imprimée avec une encre neutre à l'état sec et qui se colore lorsqu'elle est imprégnée par la substance active (4) à l'état liquide.

7. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support absorbant (5) contient, au moins dans sa partie qui entoure l'inscription (7), un composant susceptible de prendre irréversiblement une nouvelle couleur, différente de celle de ladite inscription, lorsqu'il est mouillé par la substance active (4) à l'état liquide.

8. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la substance active est de l'eau.

9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la substance active est obtenue par mélange d'eau et d'une substance colorante.

10. Dispositif selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la substance active contient de l'acide acétique.

11. Dispositif selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la substance active contient du chlorure de sodium.

12. Dispositif selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la substance active contient un alcool.

1/1

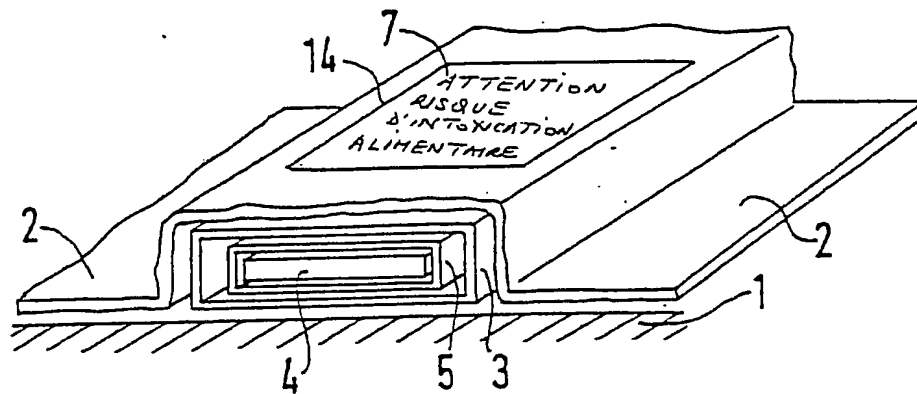


FIG.1



FIG.2

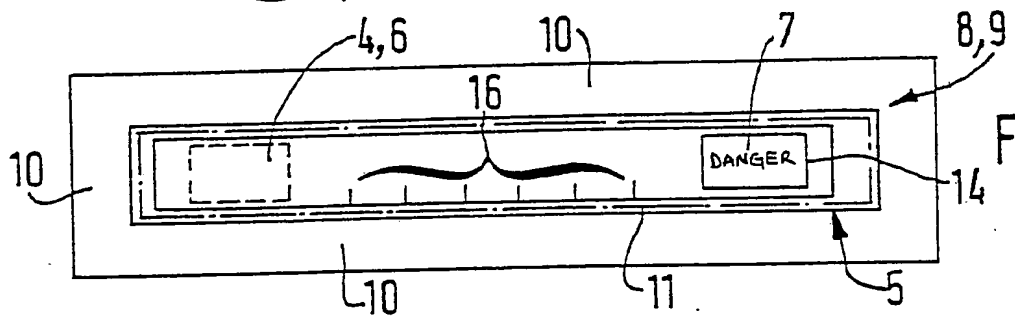


FIG.3

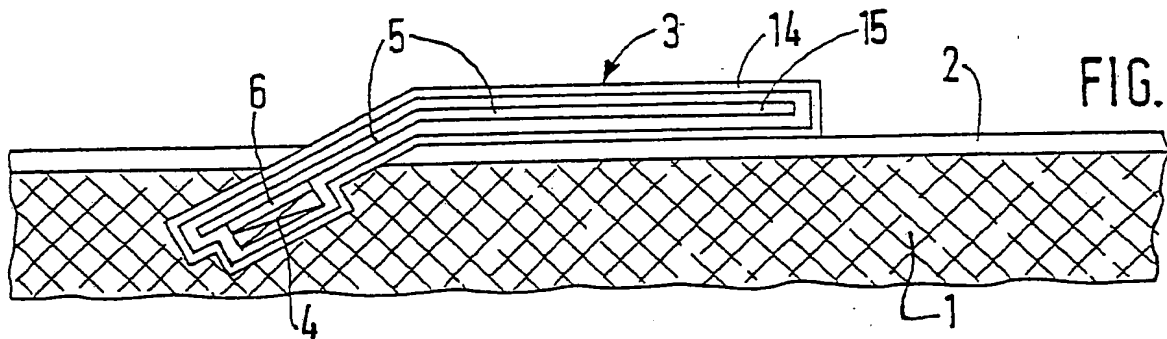


FIG.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/FR 88/00577

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int Cl ⁴ G 01 K 11/06		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int Cl ⁴	G 01 K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	US, A, 2379459 (R.P. SCHREIBER) 3 July 1945 see title, figures 1,2,7; page 1, line 21 - page 2, line 12; page 2, lines 3-51 of the right-hand column --	1,2,7,10
X	Patent Abstracts of Japan, Vol. 9, no. 50, (P-339)(1773) 5 March 1985 & JP, A, 59188528 (MATSUMOTO KOUSAN K.K.) 11 April 1983	1-3,5-7
A	--	8-10
X	EP, A, 0156912 (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) 9 October 1985, see figures 1-4; page 5, line 13 - page 7, line 13; page 9, lines 9-22; page 12, line 8 - page 15, line 1; page 17, line 26 - page 23, line 20 -----	1-10,12
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
28 March 1989 (28.03.89)	26 April 1989 (26.04.89)	
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 8800577
SA 25774

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 13/04/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 2379459			
EP-A- 0156912	09-10-85	WO-A- 8501105	14-03-85
		JP-A- 60053984	28-03-85
		GB-A, B 2155623	25-09-85
		US-A- 4729671	08-03-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 88/00577

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB ⁴ : G 01 K 11/06		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁴	G 01 K	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
X	US, A, 2379459 (R.P. SCHREIBER) 3 juillet 1945, voir titre; figures 1,2,7; page 1, ligne 21 - page 2, ligne 12; page 2, lignes 3-51 du colonne de droite --	1,2,7,10
X	Patent Abstracts of Japan, vol. 9, no. 50, (P-339)(1773) 5 mars 1985 & JP, A, 59188528 (MATSUMOTO KOUSAN K.K.) 11 April 1983	1-3,5-7
A	--	8-10
X	EP, A, 0156912 (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) 9 octobre 1985, voir figures 1-4; page 5, ligne 13 - page 7, ligne 13; page 9, lignes 9-22; page 12, ligne 8 - page 15, ligne 1; page 17, ligne 26 - page 23, ligne 20 -----	1-10,12
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 28 mars 1989	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26 APR 1989	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé P.C.G. VAN DER PUTTEN	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 8800577
SA 25774

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13/04/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 2379459		Aucun	
EP-A- 0156912	09-10-85	WO-A- 8501105	14-03-85
		JP-A- 60053984	28-03-85
		GB-A, B 2155623	25-09-85
		US-A- 4729671	08-03-88

EPO FORM P0372

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82